

【物件名】

刊行物▲3▼

【添付書類】

刊行物 ③

46 468

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出版

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2002年5月23日 (23.05.2002)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 02/40404 A1

(51) 国際特許分類: C01G 53/00, H01M 4/02, 4/58, 10/40

(21) 国際出願番号: PCT/JP01/09967

(22) 国際出願日: 2001年11月14日 (14.11.2001)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願 2000-350307 2000年11月16日 (16.11.2000) JP  
特願 2001-282767 2001年9月18日 (18.09.2001) JP(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日立マ  
クセル株式会社 (HITACHI MAXELL, LTD.) [JP/JP];  
〒567-8567 大阪府茨木市丑寅1-1-88 Osaka (JP).

(72) 発明者: および

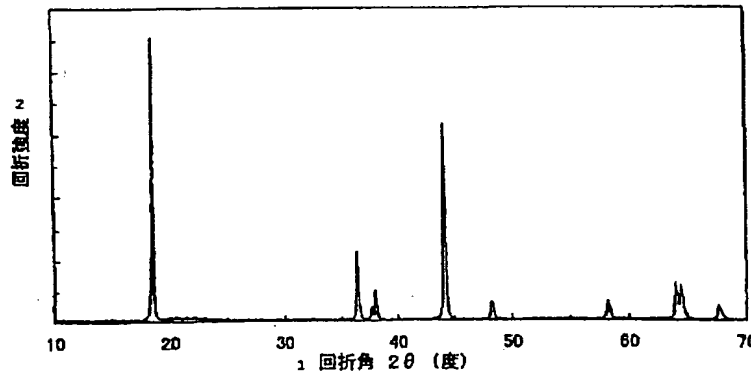
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 上田篤司 (UEDA,

Atsushi) [JP/JP]; 〒573-0044 大阪府枚方市東藤田町  
1-39 Osaka (JP). 内高和孝 (UCHITOMI, Kazutaka)  
[JP/JP]; 〒566-0011 大阪府茨木市千里丘東1-12-34-101  
Osaka (JP). 青山茂夫 (AOYAMA, Shigeo) [JP/JP]; 〒  
520-0221 滋賀県大津市緑町17-11 Shiga (JP).(74) 代理人: 特許業務法人 池内・佐藤アンドパートナ  
ーズ (IKEUCHI SATO & PARTNER PATENT ATTOR-  
NEYS); 〒530-6026 大阪府大阪市北区天満橋1丁目8  
番30号 OAPタワー26階 Osaka (JP).(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,  
BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,  
DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,  
ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT,  
LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ,  
OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM,  
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW,  
MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM,

[続業有])

(54) Title: LITHIUM-CONTAINING COMPOSITE OXIDE AND NONAQUEOUS SECONDARY CELL USING THE SAME,  
AND METHOD FOR MANUFACTURING THE SAME

(54) 発明の名称: リチウム含有複合酸化物およびそれを用いた非水二次電池、並びにその製造方法

1...DIFFRACTION ANGLE 2θ (DEGREE)  
2...DIFFRACTION INTENSITY(57) Abstract: A lithium-containing composite oxide, characterized in that it has a composition represented by the general formula:  
 $\text{Li}_{1-x-y} \text{Ni}_{(1-x-y)/2} \text{Mn}_{(1-x-y)/2} \text{M}_2 \text{O}_2$ , wherein  $0 \leq x \leq 0.05$ ,  $-0.05 \leq x + \alpha \leq 0.05$  and  $0 \leq y \leq 0.4$ , and  $0.1 \leq \delta \leq 0.1$  (when  
 $0 \leq y \leq 0.2$ ) or  $0.24 \leq \delta \leq 0.24$  (when  $0.2 < y \leq 0.4$ ), and M is one or more elements selected from the group consisting of  
Ti, Cr, Fe, Co, Cu, Zn, Al, Ge and Sn; and a nonaqueous secondary cell having a positive electrode using the lithium-containing  
composite oxide as an active material. The lithium-containing

[続業有])

WO 02/40404 A1

NOT AVAILABLE COPY

2

WO 02/40404 A1



AZ, BY, RG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ユーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

**添付公開書類:**

一 國際調查報告書

composite oxide has a stable layer crystal structure and a high density, and thus can be used for manufacturing a nonaqueous secondary cell which is excellent in the reversibility of charge and discharge and in durability and exhibits a high capacity.

(57) 要約:

一般式  $\text{Li}_{1+x+\alpha}\text{Ni}_{(1-x-y-\delta)/2}\text{Mn}_{(1-x-y-\delta)/2}\text{M}_y\text{O}_2$  (ただし、 $0 \leq x \leq 0.05$ 、 $-0.05 \leq x + \alpha \leq 0.05$ 、 $0 \leq y \leq 0.4$  であり、 $-0.1 \leq \delta \leq 0.1$  (ただし、 $0 \leq y \leq 0.2$  のとき) または  $-0.24 \leq \delta \leq 0.24$  (ただし、 $0.2 < y \leq 0.4$  のとき) であって、M は Ti、Cr、Fe、Co、Cu、Zn、Al、Ge および Sn からなる群から選択された 1 種以上の元素) で表される組成を有することにより、層状の結晶構造が安定化され、高密度で、充放電の可逆性に優れた高容量のリチウム含有複合酸化物を提供し、それを正極に用いることにより耐久性に優れた高容量非水二次電池を実現する。

3

WO 02/40404

PCT/JP01/09967

## 明 細 書

リチウム含有複合酸化物およびそれを用いた非水二次電池、  
並びにその製造方法

## 技術分野

- 5 本発明は、非水二次電池の正極材料などに用いることのできるリチウム含有複合酸化物およびそれを用いた非水二次電池、並びにその製造方法に関する。

## 背景技術

- 10 近年、携帯電話やノート型パソコンなどのポータブル電子機器の発達や、電気自動車の実用化などに伴い、小型軽量でかつ高容量の二次電池が必要とされるようになってきた。現在、この要求に応える高容量二次電池として、 $\text{LiCoO}_2$ を正極に用い、炭素系材料を負極に用いたり
- 15 チウム二次電池に代表される非水二次電池が商品化されている。前記リチウム二次電池はエネルギー密度が高く、小型、軽量化が図れるということ、ポータブル電子機器の電源として注目されている。

- このリチウム二次電池の正極材料として使用されている $\text{LiCoO}_2$ は製造が容易であり、かつ取り扱いが容易なことから、好適な活物質として多用されている。しかしながら、 $\text{LiCoO}_2$ は希少金属であるC
- 20 oを原料として製造されるために、今後、資源不足が深刻になると予想される。また、コバルト自体の価格も高く、価格変動も大きいために、安価で供給の安定している正極材料の開発が望まれる。

このため、リチウム二次電池用の正極材料としては、 $\text{LiCoO}_2$ に代えて、リチウムマンガン酸化物系の材料が有望視されている。その中

4

WO 02/40404

PCT/JP01/09967

でも、スピネル型構造のリチウムマンガン酸化物である  $\text{Li}_2\text{Mn}_4\text{O}_9$ 、 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  などが注目されており、特に  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  が  $\text{Li}$  に対して 4 V 付近の電圧領域で充放電が可能であることから、盛んに研究が行われている（特開平 6-76824 号公報、特開平 7-73883 号公報、特開平 7-230802 号公報、特開平 7-245106 号公報など）。

ところで、 $\text{LiCoO}_2$  の理論放電容量は  $274 \text{ mAh/g}$  であるが、深い充放電を行うと  $\text{LiCoO}_2$  が相変化を起こしてサイクル寿命に影響を与えるため、実際のリチウム二次電池において実用的な放電容量は  $125 \sim 140 \text{ mAh/g}$  の範囲になる。

これに対して、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  の理論放電容量は  $148 \text{ mAh/g}$  であるが、この  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  も  $\text{LiCoO}_2$  と同様に充放電中に相変化を起こし、また、負極活物質に炭素系材料を使用した場合には、炭素系材料の不可逆容量が大きいために、実際に電池とした場合に使用できる放電容量は  $90 \sim 105 \text{ mAh/g}$  程度に減少してしまう。このことから明らかに、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  を正極活物質として使用する場合には、 $\text{LiCoO}_2$  を正極活物質として使用する場合よりも電池容量を大きくすることができない。

また、 $\text{LiCoO}_2$  の真密度が  $4.9 \sim 5.1 \text{ g/cm}^3$  であるのに対し、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  の真密度は  $4.0 \sim 4.2 \text{ g/cm}^3$  とかなり低い値であり、正極活物質としての充填性を考えると、容量面でより一層不利を生じることになる。

さらに、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  を正極活物質として用いたリチウム二次電池では、充放電中における  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  自体の構造が不安定であるため、サイクル特性が  $\text{LiCoO}_2$  系電池よりも悪いという問題もある。

このような問題を解決するために、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  とは異なる構造を

5

WO 02/40404

PCT/JP01/09967

有する、 $\text{LiMnO}_2$ などの層状のリチウムマンガン酸化物を正極材料とする検討も行われている。ところが、本発明者らがこの酸化物について詳細な検討を行った結果、化合物の組成、特にLiおよびMn以外に酸化物を構成する元素の有無とその種類や量比、その酸化物が形成されるまでの過程などにより、その構造や特性などの物性が顕著に変化することをつきとめた。

例えば、スピネル型リチウムマンガン酸化物( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ )の組成が変動して、Mnの平均価数が3価に近づいた場合、上記酸化物の結晶構造に歪みが生じて立方晶のスピネル構造から正方晶へと相変化を起こし、 $\text{LiMnO}_2$ が形成される。この立方晶から正方晶への相変化は、リチウムに対して3V付近の電位領域での充放電に伴い生じるため、4V近い電圧で充放電される上記リチウム二次電池と同様の使い方はできない。

また、LiとMnの構成モル比(Li/Mn)を1とした場合には、3価のMnによるヤーン・テラー効果のために、 $\text{LiMnO}_2$ の結晶構造は斜方晶系を示す。

この化合物( $\text{LiMnO}_2$ )は、Li量比が0~1.0の範囲で電気化学的に充放電が可能であり、理論上は約285mAh/gの放電容量となる。ところが、初期充電時に4価のMnの割合が増えるにしたがい、スピネル型構造へと相転移が起こるため、初期の充放電曲線と2回目以降の充放電曲線が異なる形状を示すだけでなく、3.5V以上の電圧で放電を終止した場合の放電容量は、理論値よりもかなり減少する。さらに、充放電でMnの移動を伴う構造変化を生じるため、サイクル耐久性に乏しく、また急速充放電ができないなどの問題を抱えている。

従って、 $\text{LiMnO}_2$ などの層状のリチウムマンガン酸化物を実用化するためには、結晶構造の安定化と、充放電での可逆性の向上による高

6

WO 02/40404

PCT/JP01/09967

容量化、充放電サイクルでの耐久性をはじめとした課題を解決する必要があった。

#### 発明の開示

- 5 本発明は前記従来の問題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果なされたものであり、構造が安定で、充放電の可逆性および充放電サイクルに対する耐久性に優れ、体積当たりのエネルギー密度が高いリチウム含有複合酸化物を提供すること、さらに、これを正極に用いたサイクル特性などの耐久性に優れた非水二次電池を提供することを特徴とするものである。

- すなわち、本発明のリチウム含有複合酸化物は、一般式  $Li_{1+x+\alpha}Ni_{(1-x-y+\delta)/2}Mn_{(1-x-y-\delta)/2}M_yO_2$  [ただし、 $0 \leq x \leq 0.05$ 、 $-0.05 \leq x+\alpha \leq 0.05$ 、 $0 \leq y \leq 0.4$  であり、 $-0.1 \leq \delta \leq 0.1$  (ただし、 $0 \leq y \leq 0.2$  のとき) または  $-0.24 \leq \delta \leq 0.24$  (ただし、 $0.2 < y \leq 0.4$  のとき) であって、M は Ti、Cr、Fe、Co、Cu、Zn、Al、Ge および Sn からなる群から選択された 1 種以上の元素] で表される組成を有することを特徴とする。

- また、本発明のリチウム含有複合酸化物の製造方法は、一般式  $Li_{1+x+\alpha}Ni_{(1-x-y+\delta)/2}Mn_{(1-x-y-\delta)/2}M_yO_2$  [ただし、 $0 \leq x \leq 0.05$ 、 $-0.05 \leq x+\alpha \leq 0.05$ 、 $0 \leq y \leq 0.4$  であり、 $-0.1 \leq \delta \leq 0.1$  (ただし、 $0 \leq y \leq 0.2$  のとき) または  $-0.24 \leq \delta \leq 0.24$  (ただし、 $0.2 < y \leq 0.4$  のとき) であって、M は Ti、Cr、Fe、Co、Cu、Zn、Al、Ge および Sn からなる群から選択された 1 種以上の元素] で表される組成を有するリチウム含有複合酸化物の製造方法であって、少なくとも Ni および Mn を構成元素として含む複合化合物と、Li の化合物とを焼成することを特徴とする。

7

WO 02/40404

PCT/JP01/09967

また、本発明の非水二次電池は、正極活物質からなる正極、負極活物質からなる負極、および非水電解質を備えた非水二次電池であって、前記正極活物質が、一般式  $\text{Li}_{1+x+\alpha}\text{Ni}_{(1-x-y+\delta)}/_2\text{Mn}_{(1-x-y-\delta)}/_2\text{M}_y\text{O}_2$  [ただし、 $0 \leq x \leq 0.05$ 、 $-0.05 \leq x + \alpha \leq 0.05$ 、 $0 \leq y \leq 0.4$  であり、 $-0.1 \leq \delta \leq 0.1$  (ただし、 $0 \leq y \leq 0.2$  のとき) または  $-0.24 \leq \delta \leq 0.24$  (ただし、 $0.2 < y \leq 0.4$  のとき) であって、MはTi、Cr、Fe、Co、Cu、Zn、Al、GeおよびSnからなる群から選択された1種以上の元素] で表される組成を有するリチウム含有複合酸化物であることを特徴とする。

10

#### 図面の簡単な説明

図1は、本発明の実施例1で合成したリチウム含有複合酸化物のX線回折パターンを示す図である。

図2は、本発明の実施例8で合成したリチウム含有複合酸化物のX線回折パターンを示す図である。

図3は、本発明の実施例9で合成したリチウム含有複合酸化物のX線回折パターンを示す図である。

図4は、本発明の比較例4で合成したリチウム含有複合酸化物のX線回折パターンを示す図である。

図5は、本発明の比較例5で合成したリチウム含有複合酸化物のX線回折パターンを示す図である。

図6は、本発明の実施例1、実施例6、実施例8、比較例1および比較例2で合成したリチウム含有複合酸化物を正極に用いた電池の正極の放電曲線を示す図である。

25

発明を実施するための最良の形態

8

WO 02/40404

PCT/JP01/09967

以下、発明の実施の形態により、本発明をより具体的に説明する。本発明のリチウム含有複合酸化物は、一般式  $\text{Li}_{1+x+\alpha}\text{Ni}_{(1-x-y+\delta)}\text{Mn}_{(1-x-y-\delta)}\text{M}_y\text{O}_2$  [ただし、 $0 \leq x \leq 0.05$ 、 $-0.05 \leq x+\alpha \leq 0.05$ 、 $0 \leq y \leq 0.4$  であり、 $-0.1 \leq \delta \leq 0.1$  (ただし、 $0 \leq y \leq 0.2$  のとき) または  $-0.24 \leq \delta \leq 0.24$  (ただし、 $0.2 < y \leq 0.4$  のとき) であって、M は Ti、Cr、Fe、Co、Cu、Zn、Al、Ge および Sn からなる群から選択された 1 種以上の元素] で表され、少なくとも Ni と Mn を構成元素として含有し、かつ、Ni と Mn の量比が 1 : 1 となる組成を中心とした、ごく限られた組成範囲の複合酸化物である。

本発明において、リチウム含有複合酸化物として、上記のような限られた組成範囲のみが選択されるのは以下の理由による。すなわち、リチウムマンガン酸化物では、前述したように、3 価の Mn の割合が多くなると、ヤーン・テラー効果のために結晶構造に歪みが生じて充放電の電位が低下するという問題が生じる。そのため、Mn の価数を 4 価に近い値とする必要があるが、4 価の Mn の割合が増えるにしたがい、スピネル型構造へと相転移が起こりやすくなるため、結晶構造の安定化を実現することが必要とされる。

本発明者らは、上記課題に対しては、 $\text{LiMnO}_2$  に Li を過剰に含有させて Mn の平均価数を大きくするか、 $\text{LiMnO}_2$  の Mn を、層状のリチウム含有複合酸化物を安定に構成できる元素、例えば Co や Ni など で置換することが有効であると考え、Li の量比、置換元素の種類およびその量比について詳細に検討した。

その結果、Ni と Mn の量比が、 $1/2 : 1/2$ 、すなわち 1 : 1 となる  $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$  の一般式で表される組成を基本として、Ni および Mn がそれぞれ  $x/2$  ずつ Li で置換され、Ni と Mn の量



9

WO 02/40404

PCT/JP01/09967

- 比が  $1/2 : 1/2$  からそれぞれ  $\delta/2$  および  $-\delta/2$  だけずれ、Li の量比が  $\alpha$  だけ幅を有し、かつ、Ni および Mn がそれぞれ  $y/2$  ずつ元素 M (ただし、M は Ti、Cr、Fe、Co、Cu、Zn、Al、Ge および Sn からなる群より選択された 1 種以上の元素) で置換された
- 5 組成、すなわち、一般式  $\text{Li}_{1+x+\alpha}\text{Ni}_{(1-x-y+\delta)/2}\text{Mn}_{(1-x-y-\delta)/2}\text{M}_y\text{O}_2$  [ただし、 $0 \leq x \leq 0.05$ 、 $-0.05 \leq x+\alpha \leq 0.05$ 、 $0 \leq y \leq 0.4$  であり、 $-0.1 \leq \delta \leq 0.1$  (ただし、 $0 \leq y \leq 0.2$  のとき) または  $-0.24 \leq \delta \leq 0.24$  (ただし、 $0.2 < y \leq 0.4$  のとき) であって、M は Ti、Cr、Fe、Co、Cu、Zn、Al、
- 10 Ge および Sn からなる群から選択された 1 種以上の元素] で表される組成範囲において、層状の結晶構造が安定化され、4 V 付近の電位領域での充放電の可逆性や充放電サイクルに対する耐久性に優れたリチウム含有複合酸化物が得られることがわかった。特に、 $y > 0$  である場合、すなわち、元素 M が添加された場合に、より優れた特性を有するリチウム含有複合酸化物となることもわかった。
- 15 これは、リチウム含有複合酸化物中の Mn の平均価数が 4 価近傍の値 (およそ 3.3 ~ 4 価) をとること、充放電での Li のドーブおよび脱ドーブの際に、結晶中の Mn の移動が抑制されることなどによるものと思われる。なお、本発明においては、Mn の価数として、X 線吸収分光
- 20 (XAS) により測定した値を用いた。
- また、上述したように、層状の構造を安定して有し、充放電の可逆性や充放電サイクルに対する耐久性に優れる、少なくとも Ni および Mn を構成元素として含むリチウム含有複合酸化物に対し、Cu K $\alpha$  線を用いた X 線回折測定を行うと、回折角  $2\theta$  が  $18^\circ$  付近および  $44^\circ$  付近
- 25 には、 $\text{LiNiO}_2$  の (003) および (104) の回折ピークに相当する回折ピークがそれぞれ 1 本ずつ存在し、かつ、 $63^\circ \sim 66^\circ$  の範

WO 02/40404

PCT/JP01/09967

10

図には、(108)および(110)の回折ピークに相当する2本の回折ピークが存在するなど、その回折パターンは $\text{LiNiO}_2$ と同様の特徴を有する単一相の複合酸化物であることがわかった。

さらに、回折パターンを詳細に検討した結果、上記 $18^\circ$ 付近および  
5  $44^\circ$ 付近の回折ピークの面積、すなわち積算強度をそれぞれ $I_{18}$ および $I_{44}$ としたときに、その比 $I_{44}/I_{18}$ が、 $0.9 < I_{44}/I_{18} \leq 1.2$  (ただし、 $0 \leq y \leq 0.2$ のとき)、または $0.7 \leq I_{44}/I_{18} \leq 1$  (ただし、 $0.2 < y \leq 0.4$ のとき)であり、かつ、上記 $63^\circ \sim 66^\circ$ の範囲にある2本の回折ピークの回折角( $2\theta$ )の差 $\theta_a$ が  
10  $0.3^\circ \leq \theta_a \leq 0.6^\circ$  (ただし、 $0 \leq y \leq 0.2$ のとき)、または $0.55^\circ \leq \theta_a \leq 0.75^\circ$  (ただし、 $0.2 < y \leq 0.4$ のとき)であるという特徴を有することもわかった。

このようなリチウム含有複合酸化物の充放電曲線は、スピネル型の構造を有する $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ と同様に、4V付近の電圧領域での充放電が  
15 可能であり、従来の正極活性物質である $\text{LiCoO}_2$ の代替として使用することが可能となる。

さらに、上記組成を有するリチウム含有複合酸化物は、真密度が4.55~4.95 g/cm<sup>3</sup>と大きな値となり、高い体積エネルギー密度を有する材料となることもわかった。Mnを一定範囲で含むリチウム含有複合酸化物の真密度は、その組成により大きく変化するが、上記の狭い組成範囲において構造が安定化され、単一相が形成されやすくなるため、 $\text{LiCoO}_2$ の真密度に近い大きな値となるものと考えられる。特に、化学量論比に近い組成のときに大きな値となり、 $-0.015 \leq x + \alpha \leq 0.015$ において、およそ4.7 g/cm<sup>3</sup>以上の高密度複合  
20 酸化物となることがわかった。

また、上述したように、本発明のリチウム含有複合酸化物は、 $\text{LiNi}$

WO 02/40404

PCT/JP01/09967

11  
WO 02/40404 PCT/JP01/09967  
5  $i_{1/2}Mn_{1/2}O_2$ のように、NiとMnが1:1となる組成を基本としているが、さらに詳細に組成検討を行ったところ、Ni、MnおよびMの量比が1:1:1となる組成、すなわち一般式 $LiNi_{1/3}Mn_{1/3}M_{1/3}O_2$ で表され $y=1/3$ となる組成の近傍において、特に優れた特性を有するリチウム含有複合酸化物が得られることがわかった。

上記一般式 $Li_{1+x+\delta}Ni_{(1-x-y+\delta)/2}Mn_{(1-x-y-\delta)/2}M_yO_2$ （ただし、MはTi、Cr、Fe、Co、Cu、Zn、Al、GeおよびSnからなる群より選択された1種以上の元素）において、 $0 \leq y \leq 0.2$ の組成範囲では、NiとMnの量比のずれ（ $\delta/2$ ）は小さい値しか許容されないが、 $0.2 < y \leq 0.4$ の組成範囲では、結晶構造の安定性がより高くなり、単一相が形成されやすくなるため、NiとMnの量比のずれが大きくなっても目的とするリチウム含有複合酸化物を得ることができる。このため、上記一般式において、 $0 \leq y \leq 0.2$ のときには、 $\delta$ のとり得る範囲は $-0.1 \leq \delta \leq 0.1$ と狭いのに対し、  
15  $0.2 < y \leq 0.4$ のときには、 $\delta$ のとり得る範囲が $-0.24 \leq \delta \leq 0.24$ と広がるのである。

さらに、 $0.2 < y \leq 0.4$ の組成範囲においては、 $0 \leq y \leq 0.2$ の組成範囲の化合物よりも真密度が大きくなるため、より高容量化に適した材料であることも明らかになった。すなわち、化学量論組成の化合物  
20 では、 $0.2 < y \leq 0.4$ の組成範囲においてその真密度はおよそ4.75~4.95 g/cm<sup>3</sup>であるのに対し、 $0 \leq y \leq 0.2$ の組成範囲においてその真密度はおよそ4.55~4.74 g/cm<sup>3</sup>である。

ここで、yの上限値を0.4としたのは、 $y > 0.4$ の組成、すなわち元素Mでの置換量が0.4より多くなると、目的とする複合酸化物中  
25 に異相が形成され、化合物の安定性が損なわれるなどの問題を生じやすくなるからである。

WO 02/40404

PCT/JP01/09967

12

なお、本発明のリチウム含有複合酸化物の組成範囲を包含する非常に広い組成範囲の化合物を非水二次電池の正極材料として用いることは、既に、特許第3064655号公報、特開平9-199127号公報、特開平10-69910号公報、特開2000-294242号公報など

5   に開示されている。しかしながら、上記のいずれについても、本発明の示すNiとMnが1:1近傍の限られた組成範囲において、特に優れた特性のリチウム含有複合酸化物が得られることを開示したものではなく、これら先行技術から本発明が容易に推察されるものでもない。

ところで、上記リチウム含有複合酸化物は、単純にLi化合物、Mn

10  化合物およびNi化合物などを混合して焼成するだけでは、その単一相を得ることは非常に困難である。

これは、NiおよびMnなどの固体中での拡散速度が遅いため、合成反応においてこれらを均一に拡散させることが困難で、生成した酸化物中に前記元素が均一に分布しないことが原因と考えられる。

15  そこで、本発明者らは、上記酸化物を合成する方法についても詳細に検討を重ねた結果、少なくともNiおよびMnを構成元素として含む複合化合物と、Liの化合物とを焼成することにより、本発明のリチウム含有複合酸化物の単一相を比較的容易に合成できるという知見を得た。すなわち、あらかじめNiおよびMnなどの構成元素の複合化合物を合

20  成しておき、これをLiの化合物と共に焼成することにより、酸化物形成反応において前記金属元素が均一に分布し、単一相の形成が容易化されるのである。もちろん、本発明のリチウム含有複合酸化物の合成方法は上記の方法に限定されるものではないが、どのような合成過程を経るかによって、生成する複合酸化物の物性、すなわち構造の安定性や充放

25  電の可逆性、真密度などが大きく変化するものと思われる。

ここで、少なくともNiおよびMnを構成元素として含む複合化合物

13

WO 02/40404

PCT/JP01/09967

としては、例えば、少なくともNiおよびMnを含む共沈化合物、水熱合成された化合物、メカニカル合成された化合物およびそれらを熱処理して得られる化合物などを用いればよく、 $Ni_{0.5}Mn_{0.5}(OH)_2$ 、 $NiMn_2O_4$ 、 $Ni_{0.5}Mn_{0.5}OOH$ など、NiとMnの酸化物または水酸化物を好ましく用いることができる。なお、構成元素としてM (MはTi、Cr、Fe、Co、Cu、Zn、Al、GeおよびSnからなる群より選択された1種以上の元素) を含有するリチウム含有複合酸化物を合成する場合には、少なくともNiおよびMnを含む複合化合物と、Liの化合物と、Mを含有する化合物とを混合して焼成することにより目的の酸化物を得ることはできるが、可能であれば、NiおよびMnとさらにMが含有された複合化合物を初めから用いることが好ましい。また、上記複合化合物におけるNi、MnおよびMの量比は、目的とするリチウム含有複合酸化物の組成に応じて適宜選択すればよい。

また、上記Liの化合物としては、種々のリチウム塩を用いることができ、例えば、水酸化リチウム・一水和物、硝酸リチウム、炭酸リチウム、酢酸リチウム、臭化リチウム、塩化リチウム、クエン酸リチウム、フッ化リチウム、ヨウ化リチウム、乳酸リチウム、シュウ酸リチウム、リン酸リチウム、ビルビン酸リチウム、硫酸リチウム、酸化リチウムなどが挙げられ、それらの中でも、炭酸ガス、窒素酸化物、硫黄酸化物などの環境に悪影響を及ぼすガスが発生しない点で水酸化リチウム・一水和物が最も好ましく用いられる。

上記の少なくともNiおよびMnを構成元素として含む複合化合物と、Liの化合物とは、ほぼ目的とするリチウム含有複合酸化物の組成に応じた比率で混合され、例えば、前記混合物を、酸素を含む雰囲気中でおよそ700～1100℃で1～24時間焼成することにより、本発明のリチウム含有複合酸化物を合成することができる。

14

WO 02/40404

PCT/JP01/09967

上記焼成にあたっての加熱処理としては、一気に所定温度まで昇温するよりも、いったん焼成温度よりも低い温度（およそ250～850℃）まで加熱し、その温度で保持することにより予備加熱を行い、さらに焼成温度に昇温して反応を進行させることが好ましい。これは、本発明

5    のリチウム含有複合酸化物の生成過程においては、Liの化合物と少なくともNiおよびMnを構成元素として含む複合化合物との反応が段階的に生じ、中間生成物を經由して最終的にリチウム含有複合酸化物が生成すると考えられるからである。すなわち、一気に焼成温度まで昇温する場合

10    には、Liの化合物と少なくともNiおよびMnを構成元素として含む複合化合物とが部分的に最終段階まで反応してしまい、それによって生成したリチウム含有複合酸化物が未反応物の反応を妨害したり、組成の均一性が損なわれるといった問題が生じることがある。また、反応工程に要する時間を短縮し、均質なリチウム含有複合酸化物を得るためにも、段階的に加熱を行うのが有効である。この予備加熱の時間は特

15    に制限されるものではないが、通常、0.5～30時間程度で行えばよい。

また、前記Liの化合物と少なくともNiおよびMnを構成元素として含む複合化合物との混合物を焼成する工程では、乾式混合された混合物をそのまま用いてもよいが、混合物をエタノールなどの溶媒で分散し

20    てスラリー状にし、遊星型ボールミルなどで30～60分間程度混合し、これを乾燥させたものを用いることにより、合成されるリチウム含有複合酸化物の均質性がさらに高まるので好ましい。

上記加熱処理の雰囲気としては、酸素を含む雰囲気、すなわち空気中や、アルゴン、ヘリウム、窒素などの不活性ガスと酸素ガスとの混合雰

25    囲気中、あるいは酸素ガス中に行えばよい。雰囲気中の酸素の割合は、体積比で10%以上にすることが好ましい。

15

WO 02/40404

PCT/JP01/09967

上記ガスの流量としては、前記混合物 100 g 当たり  $1 \text{ dm}^3/\text{分}$  以上にするのが好ましく、 $1 \sim 5 \text{ dm}^3/\text{分}$  がより好ましい。ガス流量が少ない場合、すなわちガス流速が遅い場合には、反応が不均一に進行し、 $\text{Mn}_2\text{O}_3$  や  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  などの不純物が生成しやすくなる。

- 5 以上述べたような方法により得られる本発明のリチウム含有複合酸化物を正極活物質として用いることにより、例えば以下のようにして非水二次電池が作製される。

- 正極は、上記リチウム含有複合酸化物に、要すれば、鱗片状黒鉛、アセチレンブラックなどの導電助剤と、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデンなどのバインダーを加えて混合した正極合剤を、そのまゝ用いるか、あるいは集電体としての作用を兼ねる基体に塗布または含浸させ、基体と一体化して用いる。基体としては、例えば、アルミニウム、ステンレス鋼、チタン、銅などの金属の網、パンチングメタル、エキスパンドメタル、フォームメタル、金属箔などを用いることができる。
- 10
- 15

- なお、正極活物質としては、上記リチウム含有複合酸化物のみを用いてもよいが、他の活物質と混合するか、あるいは他の活物質との複合体として用いることもできる。例えば、上記リチウム含有複合酸化物は、 $\text{LiCoO}_2$  のようなリチウム含有コバルト酸化物に比べて電子伝導性が劣っているため、大電流放電や放電末期での電圧降下が大きくなるという問題が発生しやすい。しかし、電子伝導性に優れるリチウム含有コバルト酸化物を混合して用いることより、上記電圧降下が抑制され、放電特性を向上させることができる。このリチウム含有コバルト酸化物としては、 $\text{LiCoO}_2$  の他、 $\text{Co}$  の一部を他の元素、例えば  $\text{Ni}$  で置換した  $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$  などの化合物も用いることができる。この場合、リチウム含有コバルト酸化物の割合を多くしすぎると、高温貯蔵
- 20
- 25

16

WO 02/40404

PCT/JP01/09967

特性などの耐久性が低下しやすくなるため、質量比率で活物質全体の 50% 以下とする必要がある。

また、上記正極と対向させる負極の活物質としては、通常はリチウムまたはリチウム含有化合物が用いられるが、そのリチウム含有化合物として、  
5 Li-Al 合金、Li-Pb 合金、Li-In 合金、Li-Ga 合金などのリチウム合金や、Si、Sn、Mg-Si 合金など、リチウムと合金を形成することが可能な元素、またはそれらの元素を主体として含む合金が挙げられる。さらに、Sn 酸化物、Si 酸化物などの酸化  
10 物系材料のほか、黒鉛や繊維状炭素などの炭素質材料、リチウム含有複合窒化物などを用いることができる。また、上記の複数の材料を複合化したものを用いてもよく、炭素質材料と Si との複合体なども好ましく用いられる。なお、負極の作製についても、上記正極の場合と同様の方法を用いることができる。

上記正極と負極における活物質の比率としては、負極活物質の種類によっても異なるが、一般的には、  
15  $(\text{正極活物質の質量}) / (\text{負極活物質の質量}) = 1.5 \sim 3.5$  とすることにより、上記リチウム含有複合酸化物の特性をうまく利用することができる。ただし、負極活物質として、リチウムと合金を形成することが可能な元素、それらの元素を主体として含む合金、リチウム含有複合窒化物、またはそれらの材料と炭素質  
20 材料など他の構成要素との複合体を用いる場合には、上記比率では負極の容量が大きくなりすぎるため、 $(\text{正極活物質の質量}) / (\text{負極活物質の質量}) = 4 \sim 7$  とするのが望ましい。

本発明の非水二次電池における非水電解質としては、有機溶媒に電解質を溶解させた有機溶媒系の液状電解質、すなわち電解液や、前記電解  
25 液をポリマー中に保持させたポリマー電解質などを用いることができる。その電解液あるいはポリマー電解質に含まれる有機溶媒は特に限定さ



17

WO 02/40404

PCT/JP01/09967

れるものではないが、負荷特性の点からは鎖状エステルを含んでいることが好ましい。そのような鎖状エステルとしては、例えば、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネートに代表される鎖状のカーボネートや、酢酸エチル、プロピオン酸メチルなどの有機溶媒が挙げられる。これらの鎖状エステルは、単独でもあるいは2種以上を混合して用いてもよく、特に低温特性の改善のためには、上記鎖状エステルが全有機溶媒中の50体積%以上を占めることが好ましく、特に鎖状エステルが全有機溶媒中の65体積%以上を占めることがより好ましい。

- 10   ただし、有機溶媒としては、上記鎖状エステルのみで構成するよりも、放電容量の向上を図るために上記鎖状エステルに誘導率の高い（誘導率：30以上）エステルを混合して用いることが好ましい。このようなエステルの具体例としては、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネートに代表
- 15   される環状のカーボネートや、γ-ブチロラクトン、エチレングリコールサルファイトなどが挙げられ、特にエチレンカーボネート、プロピレンカーボネートなどの環状構造のエステルがより好ましい。

- そのような誘電率の高いエステルは、放電容量の点から、全有機溶媒中10体積%以上、特に20体積%以上含有されることが好ましい。また、負荷特性の点からは、40体積%以下が好ましく、30体積%以下がより好ましい。
- 20

- また、上記誘電率の高いエステル以外に併用可能な溶媒としては、例えば、1, 2-ジメトキシエタン、1, 3-ジオキソラン、テトラヒドロフラン、2-メチルーテトラヒドロフラン、ジエチルエーテルなどが
- 25   挙げられる。そのほか、アミンイミド系有機溶媒や、含イオウまたは含フッ素系有機溶媒なども用いることができる。

18

WO 02/40404

PCT/JP01/09967

有機溶媒に溶解させる電解質としては、例えば、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{LiCF}_3\text{CO}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{C}_2\text{F}_4(\text{SO}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_3$  ( $n \geq 2$ ) などが単独でまたは2種以上混合して用いられる。中でも、良好な充放電特性が得られる $\text{LiPF}_6$ や $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ などが好ましく用いられる。電解液中における電解質の濃度は特に限定されるものではないが、 $0.3 \sim 1.7 \text{ mol/dm}^3$ 、特に $0.4 \sim 1.5 \text{ mol/dm}^3$ 程度が好ましい。

- 10 また、電池の安全性や貯蔵特性を向上させるために、非水電解液に芳香族化合物を含有させてもよい。芳香族化合物としては、シクロヘキシルベンゼンやトールチルベンゼンなどのアルキル基を有するベンゼン類、ビフェニル、あるいはフルオロベンゼン類が好ましく用いられる。

- セパレータとしては、強度が充分でしかも電解液を多く保持できるものがよく、そのような観点から、 $5 \sim 50 \mu\text{m}$ の厚さで、ポリプロピレン製、ポリエチレン製、プロピレンとエチレンとの共重合体などのポリオレフィン製の微孔性フィルムや不織布などが好ましく用いられる。特に、 $5 \sim 20 \mu\text{m}$ と薄いセパレータを用いた場合には、充放電サイクルや高温貯蔵などにおいて電池の特性が劣化しやすくなるが、本発明のリチウム含有複合酸化物は安定性に優れているため、このような薄いセパレータを用いても安定して電池を機能させることができる。
- 20

次に、本発明の実施例について説明する。ただし、本発明はそれらの実施例のみに限定されるものではない。

(実施例1)

- 25 反応容器内に水酸化ナトリウムの添加によりpHを約12に調整したアンモニア水を用意し、これを強攪拌しながら、この中に硫酸ニッケル

19

WO 02/40404

PCT/JP01/09967

および硝酸マンガンをそれぞれ  $1 \text{ mol/dm}^3$  ずつ含有する混合水溶液、および 25 質量% のアンモニア水をそれぞれ  $46 \text{ cm}^3/\text{分}$  および  $3.3 \text{ cm}^3/\text{分}$  の割合で定量ポンプを用いて滴下し、Ni と Mn の共沈化合物を生成させた。このとき、反応液の温度は  $50^\circ\text{C}$  に保持し、また、反応液の pH が約 12 付近に維持されるように、 $3.2 \text{ mol/dm}^3$  の濃度の水酸化ナトリウム水溶液の滴下も同時に行った。さらに、反応に際して、反応液の雰囲気が一活性雰囲気となるように、窒素ガスを  $1 \text{ dm}^3/\text{分}$  の割合でバージしながら反応させた。

得られた生成物を水洗、濾過および乾燥させ、Ni と Mn を 1 : 1 の割合で含有する水酸化物とし、この水酸化物  $0.2 \text{ mol}$  と、 $0.198 \text{ mol}$  の  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  とを秤量し、その混合物をエタノールで分散してスラリー状にした後、遊星型ボールミルで 40 分間混合し、室温で乾燥させて混合物を調製した。次いで、その混合物をアルミナ製のるつぼに入れ、 $1 \text{ dm}^3/\text{分}$  の空気気流中で  $800^\circ\text{C}$  まで加熱し、その温度で 2 時間保持することにより予備加熱を行い、さらに  $1000^\circ\text{C}$  に昇温して 12 時間焼成することによりリチウム含有複合酸化物を合成した。調製した化合物は、乳鉢で粉碎して粉体としてデシケーター中で保存した。

上記酸化物の粉体について、原子吸光分析装置で組成を測定したところ、 $\text{Li}_{0.99}\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$  で表される組成であることがわかった。また、上記化合物の状態分析を行うために、立命館大学 SR センターの超電導小型放射光源 “オーロラ” (住友電工製) の BL4 ビームポートを用いて、Mn の X 線吸収分光 (XAS) を行った。得られたデータの解析は、文献 [Journal of the Electrochemical Society, 146 p2799-2809 (1999)] に基づき、解析ソフト “REX” (リガク電機製) を用いて行った。また、上記化合物の Mn の価数を決定するために、標

20

WO 02/40404

PCT/JP01/09967

準サンプルとして、 $MnO_2$ および $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ （どちらも平均価数が4価のMnを有する化合物としての標準サンプル）、 $LiMn_2O_4$ （平均価数が3.5価のMnを有する化合物としての標準サンプル）、 $LiMnO_2$ および $Mn_2O_3$ （どちらも平均価数が3価のMnを有する化合物としての標準サンプル）および $MnO$ （平均価数が2価のMnを有する化合物としての標準サンプル）を用いた。各標準サンプルのMnのK吸収端位置とMnの価数との関係を表す回帰直線を求め、上記化合物のMnのK吸収端位置が、 $MnO_2$ および $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ のK吸収端位置とほぼ同じであったことから、上記化合物のMnの平均価数はほぼ4価と求まった。

Niについては、3価以上のNiを有する標準サンプルとして適当な化合物が入手できなかったため、その価数を正確に求めることはできなかったが、平均価数が2価のNiを有する化合物である $NiO$ および $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ とK吸収端位置がほぼ同じであったことから、上記化合物のNiの平均価数はほぼ2価であることが推定された。

#### (実施例2)

実施例1と同様にして合成したNiとMnを1:1の割合で含有する水酸化物0.198molと、0.202molの $LiOH \cdot H_2O$ とを秤量し、以下実施例1と同様にして $Li_{1.01}Ni_{0.495}Mn_{0.495}O_2$ で表されるリチウム含有複合酸化物を合成した。

#### (実施例3)

実施例1と同様にして合成したNiとMnを1:1の割合で含有する水酸化物0.196molと、0.204molの $LiOH \cdot H_2O$ とを秤量し、以下実施例1と同様にして $Li_{1.02}Ni_{0.49}Mn_{0.49}O_2$ で表されるリチウム含有複合酸化物を合成した。

#### (実施例4)

21

WO 02/40404

PCT/JP01/09967

実施例 1 と同様にして合成した Ni と Mn を 1 : 1 の割合で含有する水酸化物 0.194 mol と、0.206 mol の  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  とを秤量し、以下実施例 1 と同様にして  $\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.485}\text{Mn}_{0.485}\text{O}_2$  で表されるリチウム含有複合酸化物を合成した。

5 (実施例 5)

実施例 1 と同様にして合成した Ni と Mn を 1 : 1 の割合で含有する水酸化物 0.192 mol と、0.208 mol の  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  とを秤量し、以下実施例 1 と同様にして  $\text{Li}_{1.04}\text{Ni}_{0.48}\text{Mn}_{0.48}\text{O}_2$  で表されるリチウム含有複合酸化物を合成した。

10 (実施例 6)

実施例 1 と同様にして合成した Ni と Mn を 1 : 1 の割合で含有する水酸化物 0.19 mol と、0.21 mol の  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  とを秤量し、以下実施例 1 と同様にして  $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.475}\text{Mn}_{0.475}\text{O}_2$  で表されるリチウム含有複合酸化物を合成した。

15 (実施例 7)

硫酸ニッケル、硝酸マンガンおよび硫酸コバルトをそれぞれ 0.9 mol/dm<sup>3</sup>、0.9 mol/dm<sup>3</sup> および 0.2 mol/dm<sup>3</sup> の割合で含有する混合水溶液を滴下したこと以外は実施例 1 と同様にして、Ni、Mn および Co を 4.5 : 4.5 : 1 の割合で含有する水酸化物を得た。以下実施例 1 と同様にして  $\text{Li}_{0.99}\text{Ni}_{0.45}\text{Mn}_{0.45}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$  で表されるリチウム含有複合酸化物を合成した。

(実施例 8)

硫酸ニッケル、硝酸マンガンおよび硫酸コバルトをそれぞれ 0.75 mol/dm<sup>3</sup>、0.75 mol/dm<sup>3</sup> および 0.5 mol/dm<sup>3</sup> の割合で含有する混合水溶液を滴下したこと以外は実施例 1 と同様にして、 $\text{Li}_{0.99}\text{Ni}_{0.375}\text{Mn}_{0.375}\text{Co}_{0.25}\text{O}_2$  で表されるリチウム含

22

WO 02/40404

PCT/JP01/09967

有複合酸化物を合成した。

(実施例 9)

硫酸ニッケル、硝酸マンガンおよび硫酸コバルトをそれぞれ  $0.67 \text{ mol/dm}^3$ 、 $0.66 \text{ mol/dm}^3$  および  $0.66 \text{ mol/dm}^3$  の割合で含有する混合水溶液を滴下したこと以外は実施例 1 と同様にして、 $\text{Li}_{0.99}\text{Ni}_{0.34}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$  で表されるリチウム含有複合酸化物を合成した。

(実施例 10)

硫酸ニッケル、硝酸マンガンおよび硫酸コバルトをそれぞれ  $0.6 \text{ mol/dm}^3$ 、 $0.6 \text{ mol/dm}^3$  および  $0.8 \text{ mol/dm}^3$  の割合で含有する混合水溶液を滴下したこと以外は実施例 1 と同様にして、 $\text{Li}_{0.99}\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.4}\text{O}_2$  で表されるリチウム含有複合酸化物を合成した。

(比較例 1)

$0.2 \text{ mol}$  の  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  と、 $0.2 \text{ mol}$  の  $\text{MnOOH}$  とを秤量し、遊星型ボールミルで 30 分間混合して混合物とし、これをアルミナ製のるつぼに入れ、 $1 \text{ dm}^3/\text{分}$  の窒素気流中で  $450^\circ\text{C}$  で 10 時間焼成し、 $\text{LiMnO}_2$  で表される斜方晶リチウムマンガン酸化物を合成した。

(比較例 2)

実施例 1 と同様にして合成した  $\text{Ni}$  と  $\text{Mn}$  を 1 : 1 の割合で含有する水酸化物  $0.18 \text{ mol}$  と、 $0.22 \text{ mol}$  の  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  とを秤量し、以下実施例 1 と同様にして  $\text{Li}_{1.1}\text{Ni}_{0.45}\text{Mn}_{0.45}\text{O}_2$  で表されるリチウム含有複合酸化物を合成した。

(比較例 3)

硫酸ニッケル、硝酸マンガンおよび硫酸コバルトをそれぞれ  $0.5 \text{ m}$

23

WO 02/40404

PCT/JP01/09967

0.1/dm<sup>3</sup>、0.5mol/dm<sup>3</sup>および1mol/dm<sup>3</sup>の割合で含有する混合水溶液を滴下したこと以外は実施例1と同様にして、 $\text{Li}_{0.99}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ で表されるリチウム含有複合酸化物を合成した。

5 (比較例4)

硫酸ニッケル、硝酸マンガンおよび硫酸コバルトをそれぞれ0.4mol/dm<sup>3</sup>、0.4mol/dm<sup>3</sup>および1.2mol/dm<sup>3</sup>の割合で含有する混合水溶液を滴下したこと以外は実施例1と同様にして、 $\text{Li}_{0.99}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.6}\text{O}_2$ で表されるリチウム含有複合酸化物を合成した。

10 (比較例5)

硫酸ニッケルおよび硝酸マンガンをそれぞれ0.5mol/dm<sup>3</sup>および1.5mol/dm<sup>3</sup>の割合で含有する混合水溶液を滴下したこと以外は実施例1と同様にして、 $\text{Li}_{0.99}\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_2$ で表されるリチウム含有複合酸化物を合成した。

(比較例6)

実施例7における硫酸ニッケルと硝酸マンガンの割合をそれぞれ1.2mol/dm<sup>3</sup>、0.6mol/dm<sup>3</sup>としたこと以外は実施例7と同様にして、 $\text{Li}_{0.99}\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ で表されるリチウム含有複合酸化物を合成した。すなわち、比較例6のリチウム含有複合酸化物は、実施例7とはNiとMnの量比のみが異なるものである。

(参考例)

0.2molの $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ と、0.1molの $\text{Ni}(\text{OH})_2$ と、0.1molの $\text{MnOOH}$ とを秤量し、遊星型ボールミルで30分間混合して混合物とし、これをアルミナ製のるつばに入れ、800℃の空气中で10時間焼成し、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ の組成で表される

24

WO 02/40404

PCT/JP01/09967

リチウム含有複合酸化物を合成した。

合成した上記実施例1～10、比較例1～6および参考例の各リチウム含有複合酸化物の一覧を表1に示した。

表1

	組成 $[Li_{1+x+y}Ni_{(1-x-y+z)/2}Mn_{(1-x-y-z)/2}M_yO_z]$	x	x+α	y	δ
実施例1	$Li_{0.99}Ni_{0.5}Mn_{0.5}O_2$	0	-0.01	0	0
実施例2	$Li_{1.01}Ni_{0.495}Mn_{0.495}O_2$	0.01	0.01	0	0
実施例3	$Li_{1.02}Ni_{0.49}Mn_{0.49}O_2$	0.02	0.02	0	0
実施例4	$Li_{1.03}Ni_{0.485}Mn_{0.485}O_2$	0.03	0.03	0	0
実施例5	$Li_{1.04}Ni_{0.48}Mn_{0.48}O_2$	0.04	0.04	0	0
実施例6	$Li_{1.05}Ni_{0.475}Mn_{0.475}O_2$	0.05	0.05	0	0
実施例7	$Li_{0.99}Ni_{0.45}Mn_{0.45}Co_{0.1}O_2$	0	-0.01	0.1	0
実施例8	$Li_{0.99}Ni_{0.375}Mn_{0.375}Co_{0.25}O_2$	0	-0.01	0.25	0
実施例9	$Li_{0.99}Ni_{0.34}Mn_{0.34}Co_{0.33}O_2$	0	-0.01	0.33	0.01
実施例10	$Li_{0.99}Ni_{0.3}Mn_{0.3}Co_{0.4}O_2$	0	-0.01	0.4	0
比較例1	$LiMnO_2$	0	0	0	-1
比較例2	$Li_{1.1}Ni_{0.45}Mn_{0.45}O_2$	0.1	0.1	0	0
比較例3	$Li_{0.99}Ni_{0.25}Mn_{0.25}Co_{0.5}O_2$	0	-0.01	0.5	0
比較例4	$Li_{0.99}Ni_{0.2}Mn_{0.2}Co_{0.6}O_2$	0	-0.01	0.6	0
比較例5	$Li_{0.99}Ni_{0.25}Mn_{0.75}O_2$	0	-0.01	0	-0.5
比較例6	$Li_{0.99}Ni_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.1}O_2$	0	-0.01	0.1	0.3
参考例	$LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O_2$	0	0	0	0

5

上記の本発明の実施例1～10、比較例1～6および参考例のリチウム含有複合酸化物について、CuKα線によるX線回折測定を行った。本発明の実施例1～10、比較例2～6および参考例のリチウム含有複合酸化物は、層状の構造を有する $LiNiO_2$ と類似のX線回折パターンを示したが、比較例3～5および参考例のX線回折パターンには、異相の生成を示すピークも認められた。また、比較例1のX線回折パター

10



25

WO 02/40404

PCT/JP01/09967

ンは、 $\text{LiNiO}_2$ とは異なる斜方晶のパターンであった。本発明の実  
施例 1～10、比較例 2 および比較例 6 については、異相の生成に起因  
するピークが認められなかったこと、すなわち、回折角  $2\theta$  が  $18^\circ$  付  
近および  $44^\circ$  付近に存在する回折ピークがそれぞれ 1 本ずつであり、  
5  $63^\circ \sim 66^\circ$  の範囲に存在する回折ピークが 2 本であったことから、  
得られた酸化物は、 $\text{LiNiO}_2$  と類似の構造を有するリチウム含有複  
合酸化物の単一相であることが確認された。なお、 $63^\circ \sim 66^\circ$  の範  
囲に存在する回折ピークには、Cu の  $K\alpha_1$  線によるピークに隣接して  
、 $K\alpha_2$  線によるピークも認められたが、本発明においては、 $63^\circ \sim$   
10  $66^\circ$  の範囲内に存在する回折ピークとしては、前記  $K\alpha_1$  線によるピ  
ークのみを考える。

上記のうち、実施例 1、実施例 8、実施例 9、比較例 4 および比較例  
5 の X 線回折パターンを図 1～図 5 として例示した。

また、 $18^\circ$  付近および  $44^\circ$  付近の回折ピークの積算強度  $I_{18}$  お  
よび  $I_{44}$  の比 ( $I_{44}/I_{18}$ ) と、 $63^\circ \sim 66^\circ$  の範囲に存在する 2  
15 本の回折ピークの回折角の差  $\theta_a$  について測定した値を表 2 に示した。  
なお、比較例 1 のリチウム含有複合酸化物は本発明のものとは結晶構造  
が異なっており、また比較例 3～5 および参考例のリチウム含有複合酸  
化物では、異相の生成により、 $63^\circ \sim 66^\circ$  の範囲には 3 本以上の回  
20 折ピークが存在していたため、表 2 にはそれらの化合物のデータを記載  
していない。

26

WO 02/40404

PCT/JP01/09967

表2

	X線回折測定	
	積算強度比 ( $I_{44}/I_{18}$ )	回折角 $2\theta$ の差(度)
実施例1	1.13	0.313
実施例2	1.14	0.348
実施例3	1.10	0.390
実施例4	1.11	0.435
実施例5	1.08	0.510
実施例6	1.06	0.555
実施例7	1.04	0.553
実施例8	0.88	0.672
実施例9	0.83	0.700
実施例10	0.77	0.617
比較例2	0.99	0.625
比較例6	0.83	0.600

0 ≤ y ≤ 0.2である実施例1～7のリチウム含有複合酸化物では、  
 積算強度比  $I_{44}/I_{18}$  は0.9～1.2の範囲にあり、かつ、回折角  
 の差  $\theta_a$  は0.3°～0.6°の範囲にあった。また、0.2 < y ≤ 0.  
 4である実施例8～10では、 $I_{44}/I_{18}$  は0.7～1の範囲で、  
 $\theta_a$  は0.55°～0.75°の範囲であった。一方、組成が本発明の  
 範囲から外れた比較例2および比較例6では、 $I_{44}/I_{18}$  または  $\theta_a$   
 のいずれかが上記範囲を逸脱しており、比較例3～5および参考例では  
 、前述のように、63°～66°の範囲に3本以上の回折ピークが存在  
 していた。

次に、本発明の実施例1～10、比較例1～6および参考例のリチウ  
 ム含有複合酸化物について、真密度測定装置を用いて真密度を測定した  
 。その結果を表3に示した。なお、測定誤差は最大で±0.03 g/c  
 m<sup>3</sup>であった。

27

WO 02/40404

PCT/JP01/09967

表 3

	真密度 (g/cm <sup>3</sup> )
実施例 1	4.74
実施例 2	4.72
実施例 3	4.68
実施例 4	4.65
実施例 5	4.62
実施例 6	4.57
実施例 7	4.75
実施例 8	4.76
実施例 9	4.80
実施例 10	4.82
比較例 1	4.20
比較例 2	4.38
比較例 3	4.83
比較例 4	4.90
比較例 5	4.46
比較例 6	4.65
参 考 例	4.61

15

本発明の実施例 1～10 のリチウム含有複合酸化物では、真密度は 4.57～4.82 g/cm<sup>3</sup> となり、特に、ほぼ化学量論組成、すなわち  $-0.015 \leq x + \alpha \leq 0.015$  である実施例 1、実施例 2 および実施例 7～10 において、真密度は 4.7 g/cm<sup>3</sup> 以上の大きな値となった。中でも、元素 M での置換量 y を  $0.2 < y \leq 0.4$  とした実施例 8～10 では、4.76 g/cm<sup>3</sup> 以上の最も大きな値が得られた。

一方、従来の斜方晶の複合酸化物である比較例 1 や、化学量論組成から大幅にずれた組成の比較例 2 は、4.5 g/cm<sup>3</sup> 以下の小さな値であり、Ni と Mn の比率が本発明の範囲外となった比較例 5 および比較例 6 では、ほぼ化学量論組成であるにもかかわらず、本発明の上記実施例 1、実施例 2 および実施例 7～10 に比較して真密度が低下した。さ

28

WO 02/40404

PCT/JP01/09967

らに、参考例のリチウム含有複合酸化物も、異相の生成または未反応物の残存などにより均質性が劣るため、実施例1のリチウム含有複合酸化物よりも真密度が低下した。

- ここで、比較例3および比較例4のリチウム含有複合酸化物の真密度は、本発明の実施例のものより高くなっているが、これは真密度が約5.1 g/cm<sup>3</sup>のLiCoO<sub>2</sub>が異相として生成したためであり、単一相として表3に示す真密度の複合酸化物が得られたわけではない。

次に、本発明の実施例1～10および比較例1～2のリチウム含有複合酸化物について、以下に示す方法により放電容量を測定した。

- 10    バインダーとしてのポリフッ化ビニリデン20質量部に、N-メチル-2-ピロリドンを加え、60℃に加熱してポリフッ化ビニリデンをN-メチル-2-ピロリドンに溶解させ、バインダー溶液を調製した。このバインダー溶液に上記のリチウム含有複合酸化物を正極活物質として450質量部加え、さらに導電助剤としてカーボンブラック5質量部とグラファイト25質量部を加え、攪拌してスラリー状の塗料を調製した。この塗料を厚さ20μmのアルミニウム箔の両面に均一に塗布し、乾燥した後、ローラープレス機により加圧成形し、ついで裁断して、平均厚さが190μmで横483mm、縦54mmの帯状正極を作製した。
- 20    上記のようにして作製した正極と、リチウム箔よりなる負極を用い、各電極との間に厚さ25μmの微孔性ポリエチレンフィルムからなるセパレータを配置し、エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとの体積比1:3の混合溶媒にLiPF<sub>6</sub>を1.0mol/dm<sup>3</sup>の濃度で溶解させた非水溶液を電解液として用い、リチウムの参照電極を配置して、正極の放電容量評価用の電池を組み立てた。
- 25

正極の面積に対する電流密度を0.2mA/cm<sup>2</sup>として、上記電池

29

WO 02/40404

PCT/JP01/09967

を4.3Vまで充電し、同じ電流密度で3.1Vまで放電させて放電容量を測定した。測定された放電容量を、正極活物質の単位質量当たり ( $\text{mAh/g}$ ) および単位体積当たり ( $\text{mAh/cm}^3$ ) に換算した値として表4に示した。なお、実施例1、実施例6、実施例8、比較例1および比較例2のリチウム含有複合酸化物を用いた電池の正極の放電曲線を図6に示した。

表4

正極活物質	放電容量	
	( $\text{mAh/g}$ )	( $\text{mAh/cm}^3$ )
実施例1	148	702
実施例2	145	684
実施例3	143	669
実施例4	141	656
実施例5	139	642
実施例6	136	622
実施例7	150	713
実施例8	152	724
実施例9	153	734
実施例10	153	737
比較例1	70	294
比較例2	112	491

本発明の実施例1～10のリチウム含有複合酸化物は、3.5V以上の高い放電電位での作動が可能であり、136～153  $\text{mAh/g}$  と大きな放電容量を示したが、比較例1、2では130  $\text{mAh/g}$  以下の放電容量であり、また、本発明のリチウム含有複合酸化物の方が真密度が大きいことから、単位体積当たりの放電容量に換算するとその差はより顕著となった。

さらに、上記リチウム含有複合酸化物の非水二次電池としての特性を評価するため、以下の構成で非水二次電池を作製した。

(実施例11)

30

WO 02/40404

PCT/JP01/09967

正極活物質として実施例 1 および実施例 9 のリチウム含有複合酸化物をそれぞれ単独で用いて非水二次電池を作製した。正極は、正極活物質 92 質量部、人造黒鉛 4.5 質量部、カーボンブラック 0.5 質量部、ポリフッ化ビニリデン 3 質量部を混合して作製したペーストをアルミニウム箔基材上に塗布し、乾燥後に加圧成形することにより得た。

負極は、天然黒鉛 92 質量部、低結晶性カーボン 3 質量部、ポリフッ化ビニリデン 5 質量部を混合して作製したペーストを銅箔基材上に塗布し、乾燥後に加圧成形することにより得た。

上記正極および負極を、厚みが  $16\ \mu\text{m}$  の微孔性ポリエチレンフィルムからなるセパレータを介して捲回し、電解液として、エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとの体積比 1:2 の混合溶媒に  $\text{LiPF}_6$  を  $1.2\ \text{mol/dm}^3$  の濃度で溶解させたものを用い、600 mAh の容量の円筒型非水二次電池を作製した。なお、正極活物質と負極活物質の質量比率〔(正極活物質の質量) / (負極活物質の質量)〕は 1.9 とした。

(実施例 12)

正極活物質として、実施例 1 のリチウム含有複合酸化物を 70 質量%、 $\text{LiCoO}_2$  を 30 質量% の割合で混合して用いたこと以外は実施例 11 と同様の構成で非水二次電池を作製した。

20 (比較例 7)

正極活物質として、比較例 6 のリチウム含有複合酸化物、市販の非水二次電池に使用されている  $\text{LiCoO}_2$  および  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  をそれぞれ単独で用いたこと以外は実施例 11 と同様の構成で非水二次電池を作製した。

25 上記実施例 11、実施例 12 および比較例 7 の非水二次電池について、サイクル特性および高温貯蔵特性を評価した。サイクル特性は、1 C

3 /

WO 02/40404

PCT/JP01/09967

(600mA)の電流値で充放電を行ったときの、サイクル初期の放電容量に対する100サイクル後の放電容量の割合〔容量維持率(%)〕で評価した。高温貯蔵特性は、電池を60℃で20日間保持する貯蔵試験を行ったときの貯蔵前後での放電容量の変化、すなわち、1Cの電流値で充放電を行ったときの放電容量を貯蔵前後で比較し、貯蔵前の放電容量に対する貯蔵後の放電容量の割合〔容量維持率(%)〕で評価した。これらの特性評価の結果を表5に示した。

表 5

電池	正 極 活 物 質	容 量 維 持 率 (%)	
		サイクル特性	高温貯蔵特性
実施例11	実施例1	96	97
	実施例9	98	98
実施例12	実施例1+LiCoO <sub>2</sub>	94	96
比較例7	比較例6	92	87
	LiCoO <sub>2</sub>	88	91
	LiNi <sub>0.8</sub> Co <sub>0.2</sub> O <sub>2</sub>	93	90

本発明のリチウム複合酸化物を正極活物質として用いた実施例11および実施例12の非水二次電池は、厚みが16μmと薄いセパレータを用いたにもかかわらず、サイクル特性および高温貯蔵特性に優れていたが、本発明の範囲外の組成となる比較例6や、市販の非水二次電池で用いられているLiCoO<sub>2</sub>あるいはLiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub>を正極活物質として用いた比較例7の非水二次電池は、サイクル特性および高温貯蔵特性が本発明のものより劣っていた。

また、実施例11と実施例12の電池を2C(1200mA)で放電させ、大電流放電での特性を調べたところ、実施例11の電池の放電容量が525mAhであったのに対し、実施例12の電池では573mAhと特性の顕著な向上が認められた。これは、リチウム含有コバルト酸化物を本発明のリチウム含有複合酸化物に混合して用いたことによるも

32

WO 02/40404

PCT/JP01/09967

のである。

(実施例 13)

さらに、負極活物質として、Si と炭素質材料とを複合化した材料を用いて非水二次電池を作製した。Si 粉末と人造黒鉛とを遊星ボールミルで混合して複合化し、得られた複合体をふるい分けして負極活物質とした。正極活物質として、実施例 1 のリチウム含有複合酸化物を用い、他は実施例 11 と同様の構成で非水二次電池を作製した。ただし、正極活物質と負極活物質の質量比率は 6.6 とした。この電池では、負極活物質として高容量材料を用いたことにより、正極活物質の質量比率を高めることができたため、実施例 11 と同一サイズで放電容量を約 7% 大きくすることができた。

上記非水二次電池について、2C 放電での放電容量を測定したところ 605 mAh となり、大電流放電でも優れた特性を有する電池を実現することができた。これは、正極活物質の質量比率を高めたことにより、放電時の正極活物質への負荷が軽減され、電圧降下が減少したためと考えられる。

産業上の利用の可能性

以上説明したように、本発明では、一般式  $\text{Li}_{1+x+\alpha}\text{Ni}_{(1-x-y+\delta)}\text{Mn}_{(1-x-y-\delta)}\text{M}_y\text{O}_2$  [ただし、 $0 \leq x \leq 0.05$ 、 $-0.05 \leq x+\alpha \leq 0.05$ 、 $0 \leq y \leq 0.4$  であり、 $-0.1 \leq \delta \leq 0.1$  (ただし、 $0 \leq y \leq 0.2$  のとき) または  $-0.24 \leq \delta \leq 0.24$  (ただし、 $0.2 < y \leq 0.4$  のとき) であって、M は Ti、Cr、Fe、Co、Cu、Zn、Al、Ge および Sn からなる群から選択された 1 種以上の元素] で表される組成を有することにより、結晶構造の安定性が高く、充放電の可逆性が良好で、高密度のリチウム含有複合酸化物を提供



33

WO 02/40404

PCT/JP01/09967

することができる。

- さらに、上記リチウム含有複合酸化物を正極活物質として用いることにより、高容量で耐久性に優れた非水二次電池を提供することができる。上記リチウム含有複合酸化物は、資源的に豊富で安価なMnを主要な
- 5 構成元素の1つとしているので、大量生産にも適しており、またコスト低減にも貢献できるものである。

34

WO 02/40404

PCT/JP01/09967

## 請 求 の 範 囲

1. 一般式  $\text{Li}_{1+x+\alpha}\text{Ni}_{(1-x-y+\delta)/2}\text{Mn}_{(1-x-y-\delta)/2}\text{M}_y\text{O}_2$  [ただし、 $0 \leq x \leq 0.05$ 、 $-0.05 \leq x + \alpha \leq 0.05$ 、 $0 \leq y \leq 0.4$ であり、 $-0.1 \leq \delta \leq 0.1$  (ただし、 $0 \leq y \leq 0.2$  のとき) または  $-0.24 \leq \delta \leq 0.24$  (ただし、 $0.2 < y \leq 0.4$  のとき) であって、MはTi、Cr、Fe、Co、Cu、Zn、Al、GeおよびSnからなる群から選択された1種以上の元素]で表される組成を有することを特徴とするリチウム含有複合酸化物。
- 10 2. 前記リチウム含有複合酸化物が、少なくともNiおよびMnを構成元素として含む複合化合物と、Liの化合物とを焼成することにより形成された請求項1に記載のリチウム含有複合酸化物。
3. 前記一般式において、 $0 < y \leq 0.4$ である請求項1に記載のリチウム含有複合酸化物。
- 15 4. 前記一般式において、 $0.2 < y \leq 0.4$ である請求項1に記載のリチウム含有複合酸化物。
5. 前記一般式において、 $-0.015 \leq x + \alpha \leq 0.015$ である請求項1に記載のリチウム含有複合酸化物。
- 20 6. 一般式  $\text{Li}_{1+x+\alpha}\text{Ni}_{(1-x-y+\delta)/2}\text{Mn}_{(1-x-y-\delta)/2}\text{M}_y\text{O}_2$  [ただし、 $0 \leq x \leq 0.05$ 、 $-0.05 \leq x + \alpha \leq 0.05$ 、 $0 \leq y \leq 0.4$ であり、 $-0.1 \leq \delta \leq 0.1$  (ただし、 $0 \leq y \leq 0.2$  のとき) または  $-0.24 \leq \delta \leq 0.24$  (ただし、 $0.2 < y \leq 0.4$  のとき) であって、MはTi、Cr、Fe、Co、Cu、Zn、Al、GeおよびSnからなる群から選択された1種以上の元素]で表される組成を有するリチウム含有複合酸化物の製造方法であって、少なくともNiおよびMnを構成元素として含む複合化合物と、Liの化合物とを焼成する
- 25

35

WO 02/40404

PCT/JP01/09967

ことを特徴とするリチウム含有複合酸化物の製造方法。

7. 正極活物質からなる正極、負極活物質からなる負極、および非水電解質を備えた非水二次電池であって、前記正極活物質が、一般式  $Li_{1+x+\alpha}Ni_{(1-x-y-\delta)/2}Mn_{(1-x-y-\delta)/2}M_yO_2$  [ただし、 $0 \leq x \leq 0.05$ 、 $-0.05 \leq x + \alpha \leq 0.05$ 、 $0 \leq y \leq 0.4$  であり、 $-0.1 \leq \delta \leq 0.1$  (ただし、 $0 \leq y \leq 0.2$  のとき) または  $-0.24 \leq \delta \leq 0.24$  (ただし、 $0.2 < y \leq 0.4$  のとき) であって、M は Ti、Cr、Fe、Co、Cu、Zn、Al、Ge および Sn からなる群から選択された 1 種以上の元素] で表される組成を有するリチウム含有複合酸化物であることを特徴とする非水二次電池。
8. 前記リチウム含有複合酸化物が、少なくとも Ni および Mn を構成元素として含む複合化合物と、Li の化合物とを焼成することにより形成された請求項 7 に記載の非水二次電池。
9. 前記一般式において、 $0 < y \leq 0.4$  である請求項 7 に記載の非水二次電池。
10. 前記一般式において、 $0.2 < y \leq 0.4$  である請求項 7 に記載の非水二次電池。
11. 前記一般式において、 $-0.015 \leq x + \alpha \leq 0.015$  である請求項 7 に記載の非水二次電池。
12. 前記正極活物質が、リチウム含有コバルト酸化物を活物質全体の 50 質量% 以下の範囲で混合してなる請求項 7 に記載の非水二次電池。
13. 前記正極活物質と前記負極活物質の質量比率 [(正極活物質の質量) / (負極活物質の質量)] が、1.5 ~ 3.5 である請求項 7 に記載の非水二次電池。
14. 前記負極活物質が、リチウムと合金を形成することが可能な元

36

WO 02/40404

PCT/JP01/09967

素、それらの元素を主体として含む合金、リチウム含有複合窒化物、およびそれらの材料と炭素質材料との複合体からなる群から選択された少なくとも1つである請求項7に記載の非水二次電池。

15. 前記非水電解質が、鎖状エステルを含有する請求項7に記載の非水二次電池。

16. 前記鎖状エステルが、非水電解質に含有される全有機溶媒の50体積%以上を占めている請求項15に記載の非水二次電池。

17. 前記正極と前記負極との間に、5～20  $\mu\text{m}$ の厚みのセパレータを用いた請求項7に記載の非水二次電池。

10

37

WO 02/40404

PCT/JP01/09967

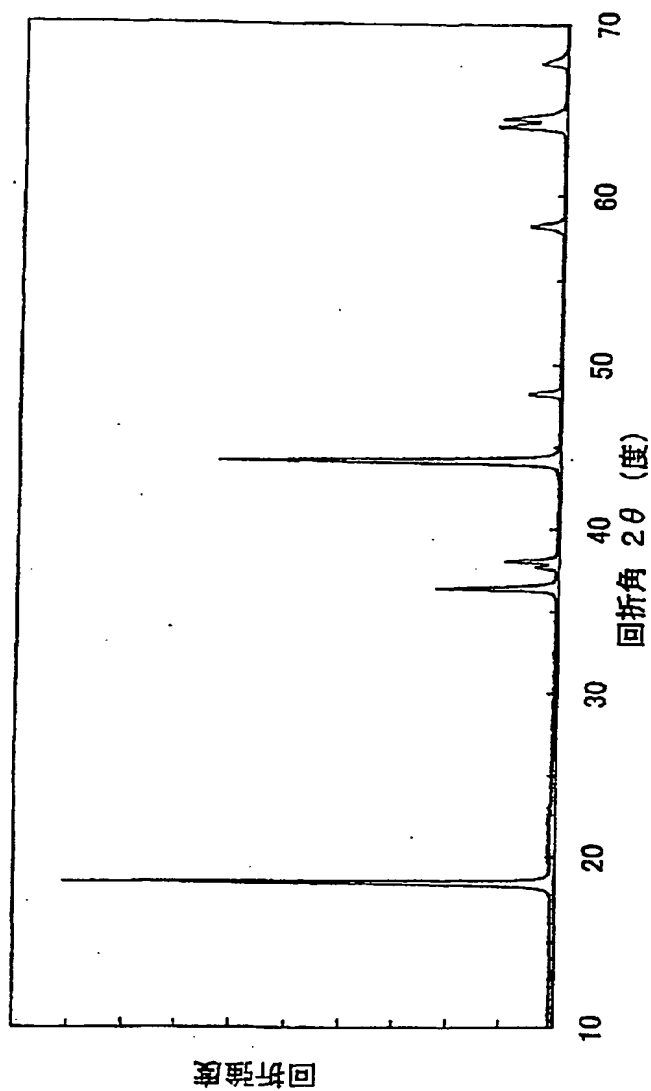


FIG. 1

38

WO 02/40404

PCT/JP01/09967

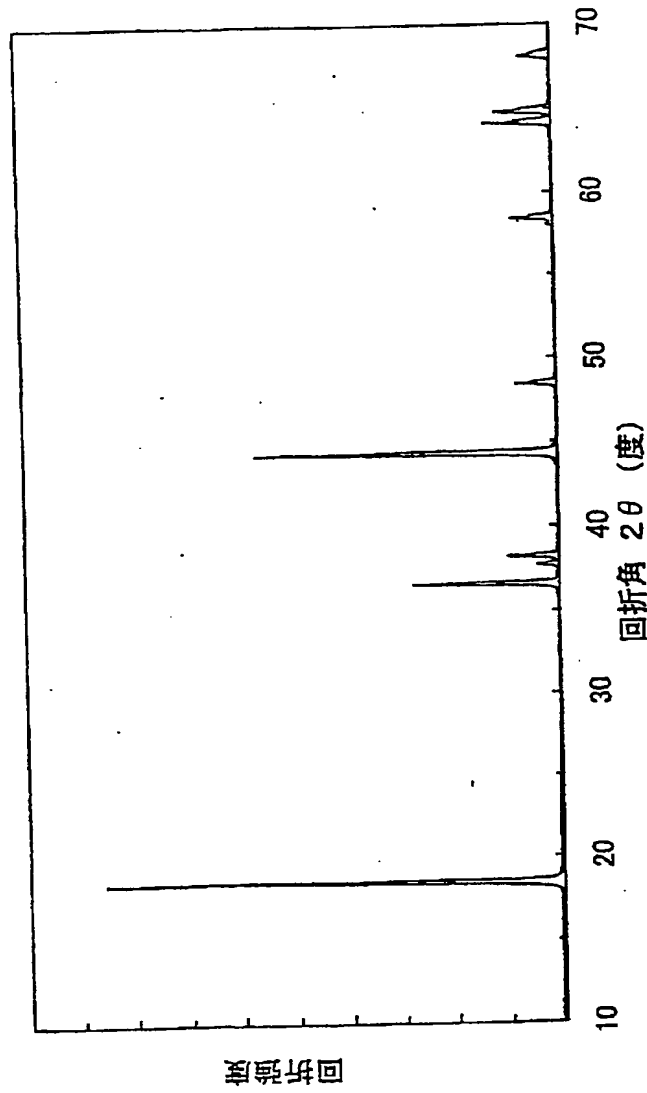


FIG. 2

39

WO 02/40404

PCT/JP01/09967

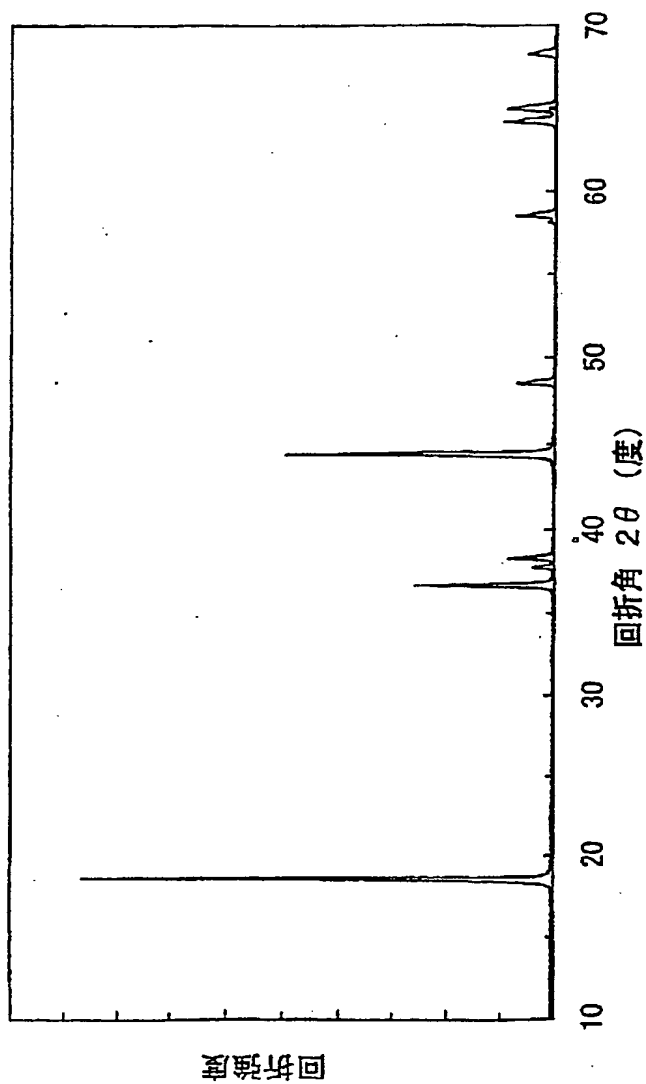


FIG. 3

40

WO 02/40404

PCT/JP01/09967

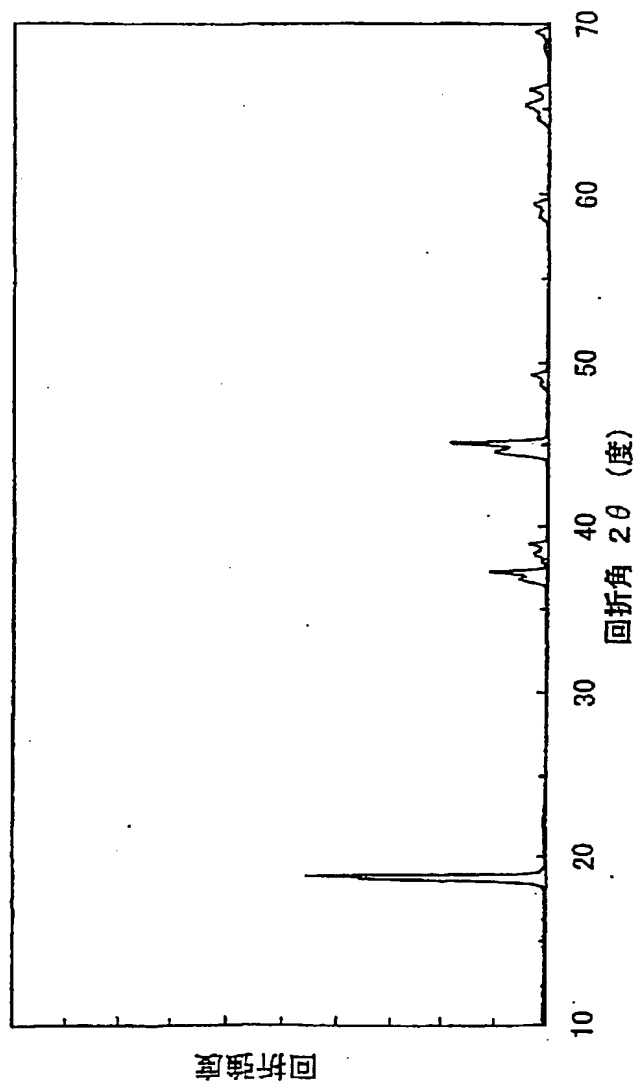


FIG. 4



41

WO 02/40404

PCT/JP01/09967

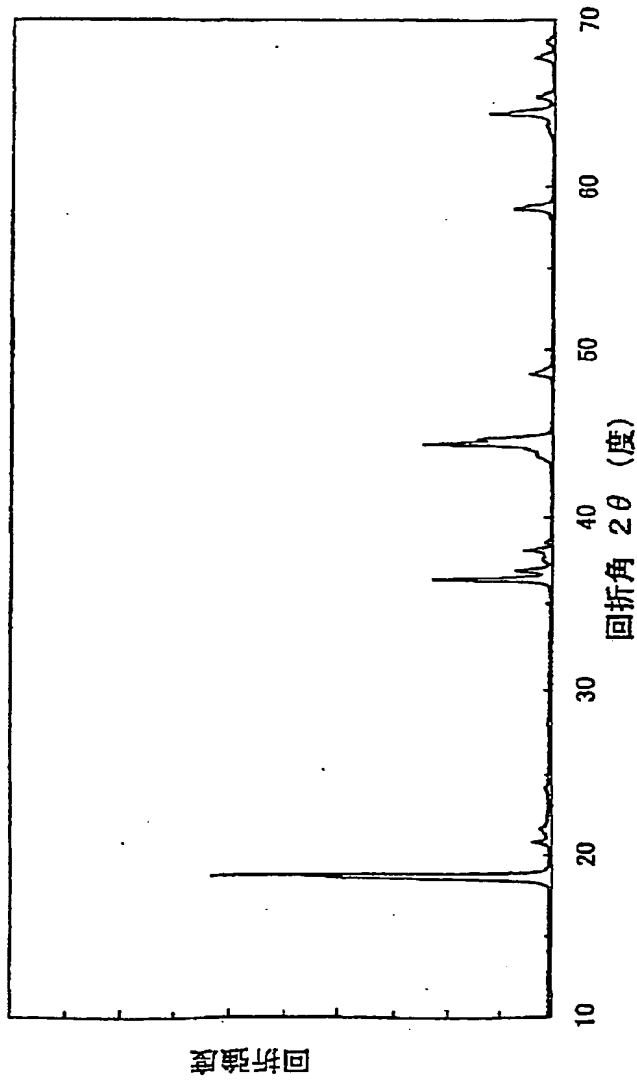


FIG. 5

42

WO 02/40404

PCT/JP01/09967

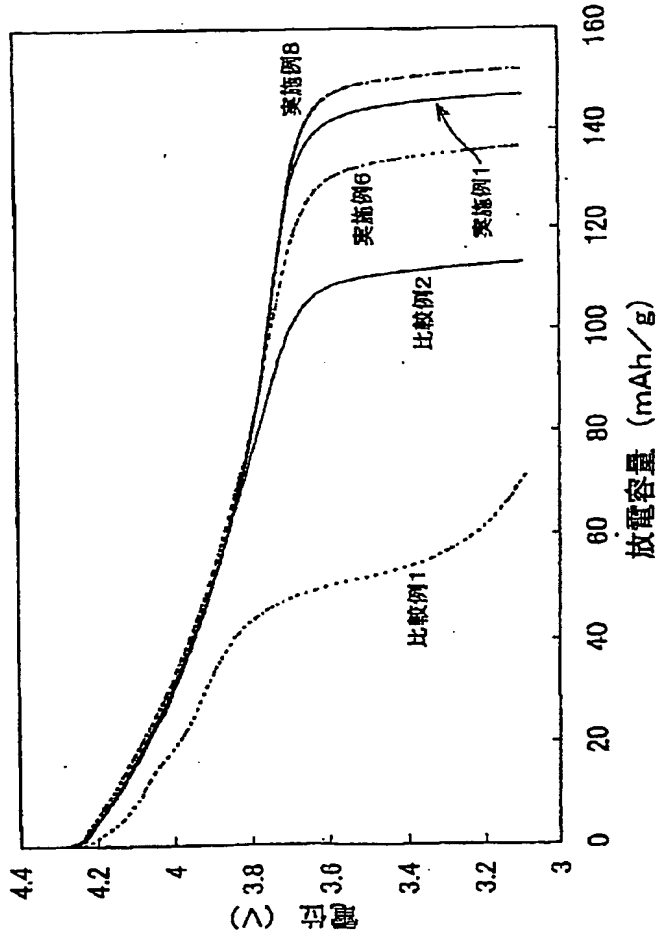


FIG. 6

43

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/09967

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl.<sup>7</sup> C01G53/00, H01M4/02, H01M4/58, H01M10/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl.<sup>7</sup> C01G53/00, H01M4/02, H01M4/58, H01M10/40

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2000-223122 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 11 August, 2000 (11.08.2000), Claims; working example; Table 1; Par. Nos. [0051] to [0055] (Family: none)	1-17
X	JP 2000-260432 A (Mitsubishi Electric Corporation), 22 September, 2000 (22.09.2000), Claims; working example; comparison example; Table 1 (Family: none)	1-17
X	JP 2000-195515 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 14 July, 2000 (14.07.2000), Claims; working example; Table 1; Par. Nos. [0010] to [0013] (Family: none)	1-17
X	JP 11-354156 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 24 December, 1999 (24.12.1999), Claims; experimentation 1; Table 1; Par. Nos. [0010] to [0013] (Family: none)	1-17

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not

considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing

date

"I" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is

cited to establish the publication date of another citation or other

special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other

means

"P" document published prior to the international filing date but later

than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or

priority date and not in conflict with the application but cited to

understand the principles or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be

considered novel or cannot be considered to involve an inventive

step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be

considered to involve an inventive step when the document is

combined with one or more other such documents, such

combination being obvious to a person skilled in the art

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

08 January, 2002 (08.01.02)

Date of mailing of the international search report

22 January, 2002 (22.01.02)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

44

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/09967

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 08-315860 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 29 November, 1999 (29.11.1999), Claims; working example (Family: none)	12
A	JP 11-219726 A (Mitsubishi Chemical Corporation), 10 August, 1999 (10.08.1999), Claims; working example (Family: none)	13
A	JP 11-250890 A (Toray Industries, Inc.), 17 September, 1999 (17.09.1999), Claims; working example (Family: none)	17

45

国際調査報告		国際出版番号 PCT/JP01/09967	
<b>A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))</b> Int. Cl. C01G53/00, H01M4/02, H01M4/58, H01M10/40			
<b>B. 調査を行った分野</b> 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl. C01G53/00, H01M4/02, H01M4/58, H01M10/40			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1926-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2002年 日本国登録実用新案公報 1994-2002年 日本国実用新案登録公報 1996-2002年			
国際調査で利用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)			
<b>C. 関連すると認められる文献</b>			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	
X	JP 2000-223122 A(三洋電機株式会社)2000.08.11, 特許請求の範囲, 実施例, 表1, 【0051】 - 【0055】 (ファミリーなし)	1-17	
X	JP 2000-260432 A(三菱電機株式会社)2000.09.22, 特許請求の範囲, 実施例, 比較例, 表1 (ファミリーなし)	1-17	
X	JP 2000-195516 A(三洋電機株式会社)2000.07.14, 特許請求の範囲, 実施例, 表1, 【0010】 - 【0013】 (ファミリーなし)	1-17	
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に拠る文獻又は他の文獻の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文獻 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に関する文獻 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主要の基礎となる出願 の日の後に公表された文獻 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文獻であつて出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文獻であつて、当該文獻のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文獻であつて、当該文獻と他の1以上の文獻との、当業者にとって自明である組合せによつて進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文獻			
国際調査を完了した日 08.01.02		国際調査報告の発送日 22.01.02	
国際調査機関の名称及び先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 大工原 大二 電話番号 03-3581-1101 内線 3416	

46

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP01/09967
C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 11-354166 A(三洋電機株式会社)1999.12.24, 特許請求の範囲, 実施1, 表1, 【0010】 - 【0013】 (ファミリーなし)	1-17
A	JP 08-315860 A(富士写真フイルム株式会社)1999.11.29, 特許請求 の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	12
A	JP 11-219726 A(三菱化学株式会社)1999.08.10, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	13
A	JP 11-250890 A(東レ株式会社)1999.09.17, 特許請求の範囲, 実施 例 (ファミリーなし)	17

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**